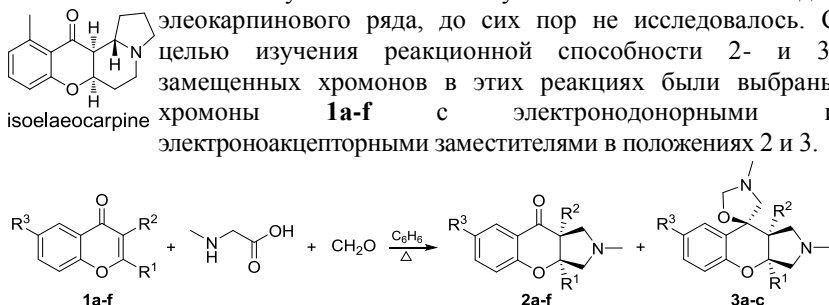


# [3+2]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ НЕСТАБИЛИЗИРОВАННОГО АЗОМЕТИН-ИЛИДА ИЗ САРКОЗИНА И ФОРМАЛЬДЕГИДА К ХРОНОНАМ

Бувев Е.М., Седнев А.Л., Корнев М.Ю., Мошкин В.С., Сосновских В.Я.

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Химия азометин-илидов в последние годы получила широкое развитие. Однако 1,3-диполярное циклоприсоединение нестабилизированных азометин-илидов к хрононам, представляющее собой путь к синтезу аналогов алкалоидов элеокарпинового ряда, до сих пор не исследовалось. С целью изучения реакционной способности 2- и 3-замещенных хрононов в этих реакциях были выбраны хромоны **1a-f** с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями в положениях 2 и 3.



Хромон <b>1</b>	Саркозин (экв.)	Параформ (экв.)	Продукты <b>2 : 3</b>
<b>a:</b> R <sup>1</sup> =R <sup>3</sup> =H, R <sup>2</sup> =CN	1.2 3 6	1.7 6 10	80 : 20 26 : 74 0 : 100
<b>b:</b> R <sup>1</sup> =CF <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> =R <sup>3</sup> =H	1	1.5	98 : 2
<b>c:</b> R <sup>1</sup> =CF <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> =CN, R <sup>3</sup> =Me	1	1.5	95 : 5
<b>d:</b> R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =R <sup>3</sup> =H	1	1.5	20 <sup>a</sup>
<b>e:</b> R <sup>1</sup> =R <sup>3</sup> =H, R <sup>2</sup> =COOMe	1	1.5	100 : 0
<b>f:</b> R <sup>1</sup> =R <sup>3</sup> =H, R <sup>2</sup> =CON(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	1 5	1.5 8.5	26 <sup>a</sup> 78 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Смеси аддуктов **2d** и **2f** с исходными хрононами **1d** и **1f** соответственно.

При кипячении 3-цианохронона **1a** с саркозином и параформом в сухом бензоле в течение 4 ч была получена смесь ожидаемого

пирролидина **2a** с продуктом двойного присоединения **3a** в соотношении 4:1 соответственно. Повторив синтез с 3 экв. саркозина, мы получили бис-аддукт **3a** в качестве основного продукта, а реакция с 6 экв. саркозина привела к чистому бис-аддукту **3a**. Реакция 2-трифторметилхромона **1b** с саркозином и параформом дала с хорошим выходом моноаддукт **2b** со следами бис-аддукта **3b**. В случае хромона **1c** из реакционной смеси после обработки щавелевой кислотой в ацетоне была получена смесь оксалатов пирролидина **2c** с 5% бис-аддукта **3c**. Незамещенный хромон **1d** в тех же условиях дает смесь **2d** : **1d** в соотношении 1:4 (по данным ЯМР  $^1\text{H}$ ), в то время как 2-метилхромон и флаван с изученными азометин-илидами не реагируют. Метилловый эфир 3-хромонкарбоновой кислоты дает в этой реакции чистый моноаддукт **2e**. Реакция амида **1f** с 1 экв. саркозина дает лишь 26% пирролидинохроманона **2f**, а с избытком саркозина (5 экв.) приводит к преобладанию моноаддукта **2f** в смеси с исходным хромонем **1f**. Все полученные моноаддукты **2** выделены в виде солей.

Строение полученных пирролидинохроманонов подтверждено данными ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии, а соединений **2a-f** также и элементным анализом их солей.

Таким образом, электроноакцепторные заместители в пионовом кольце хромоновой системы способствуют протеканию реакции с азометин-илидами. Отсутствие заместителей (хромон **1d**) замедляет реакцию, а электронодонорные группы в положении 2 (Me, Ph) делают ее невозможной.

1. Moshkin V.S., Sosnovskikh V.Ya., Slepukhin P.A., Röschenhaler. G.V. // *Mendeleev Commun.* 2012. Vol. 22. № 1. P. 29–31.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2-(ФТОРАЛКИЛ)-4*H*,5*H*-ПИРАНО[4,3- с]ПИРАН-4,5-ДИОНОВ С АЗИДОМ НАТРИЯ

*Должонкова Л.А., Елькина Н.А., Усачев С.А., Сосновских В.Я.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

4*H*,5*H*-Пирано[4,3-с]пиран-4,5-дионы представляют собой интересную комбинацию 2-пиринового и 4-пиринового цикла, так в них остаются открытыми все основные реакционные центры этих гетероциклических систем. Оба пириновых фрагмента этих молекул являются составными частями многих природных соединений, биологически активных веществ и соединений, имеющих применение в различных областях техники.